

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C14C 1/08, 5/00, C11D 1/825	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/18188 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1993 (16.09.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00527 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. März 1993 (09.03.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 07 806.7 12. März 1992 (12.03.92) DE P 43 01 553.0 21. Januar 1993 (21.01.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZAUNS-HUBER, Rudolf [DE/DE]; Otto-Hahnstraße 86, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). MEFFERT, Alfred [DE/DE]; Marie-Curie-Weg 10, D-4019 Monheim (DE). HERRMANN, Klaus [DE/DE]; Köpenicker Straße 33, D-4019 Monheim (DE). PRINZ, Wolfgang [DE/DE]; Krischer Straße 79, D-4019 Monheim (DE). WOLTER, Fredi [DE/DE]; Am Klingelsberg 22, D-4050 Mönchengladbach 4 (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: DEGREASING AGENTS (54) Bezeichnung: ENTFETTUNGSMITTEL (57) Abstract <p>Degreasing agents for the treatment of skins, hides, leathers and the like, based on non-ionic emulsifiers of the fatty alcohol alkoxylate type containing a mixture of (a) C₁₂₋₁₈ fatty alcohol ethoxylates with an average of over 6 EO groups in the molecule and (b) first-runnings fatty alcohol ethoxylates with over 3 EO groups in the molecule, in which (i) the fatty alcohols on which components (a and b) are based have an iodine number of under 10 and (ii) component (b) is in a quantity of 2 to 10 % wt. in relation to the sum of (a and b), are distinguished by their effectiveness and are biological acceptable.</p> (57) Zusammenfassung <p>Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Blößen, Fellen, Ledern und dergleichen auf Basis nichtionogener Emulgatoren vom Typ der Fettalkoholalkoxylate enthaltend ein Gemisch aus (a) C₁₂₋₁₈-Fettalkoholethoxylaten mit im Mittel mehr als 6 EO-Gruppen im Molekül und (b) Vorlauf-Fettalkohol-Ethoxylaten mit nicht mehr als 3 EO-Gruppen im Molekül, wobei i) die den Komponenten (a und b) zugrundeliegenden Fettalkohole eine Jodzahl unterhalb von 10 aufweisen und ii) die Komponente (b) in einer Menge von etwa 2 bis 20 Gew.-% - bezogen auf die Summe von (a und b) - enthalten ist, zeichnen sich durch gute Wirkungseigenschaften aus und sind biologisch verträglich.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Entfettungsmittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, BlöBen, Fellen, Ledern und dergleichen auf Basis nichtionischer Emulgatoren vom Typ der Fettalkoholethoxylate.

Stand der Technik

Die Verwendung nichtionischer Tenside beziehungsweise Tensidgemische und ihrer Lösungen in ausgewählten Hilfsflüssigkeiten, insbesondere organischen Lösungsmitteln, hat bei der Herstellung von Ledern und Pelzen in einer Mehrzahl von Arbeitsstufen der hier betroffenen Produktklassen beträchtliche Bedeutung. Verbindungen dieser Art werden insbesondere im Rahmen der BlöBenentfettung - zum Beispiel bei der Behandlung von Schaffellen beziehungsweise SchafblöBen - sowie ganz allgemein für die Oberflächenentfettung beziehungsweise Grundreinigung in Weiche, Äscher und Beize aber auch im Rahmen weiterer Arbeitsstufen der Leder- beziehungsweise Pelzherstellung benötigt.

Bekannte nichtionische Emulgatoren der hier betroffenen Art sind Additionsverbindungen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Alkyl-

...

phenole, Fettalkohole oder Fettsäuren. Die Bedeutung der hier betroffenen Stoffklasse liegt unter anderem darin, daß nichtionische Emulgatoren der geschilderten Art praktisch kein Bindungsvermögen an die Haut- oder Lederfaser aufweisen. Sie können damit ihrer Funktion der Solubilisierung des Hautfettes optimal entsprechen, ohne durch Interaktion mit der Hautsubstanz behindert zu werden.

Eine der bislang am häufigsten eingesetzten Verbindungen dieser Tensidklasse zählt zur Gruppe der Alkylphenoethoxylate. Es handelt sich dabei um das im Mittel 10 EO-Gruppen aufweisende Nonylphenolethoxylat, das unter den verschiedensten Handelsnamen für das hier angesprochene Einsatzgebiet vertrieben wird. Das angestrebte technische Arbeitsergebnis bezüglich der Entfettung von Häuten und/oder Fellen wird optimal erfüllt. Gleichwohl bestehen Bedenken gegen den weiteren Einsatz dieses Arbeitsmittels. Seine Abbauprodukte können in biologischen Stufen von Kläranlagen zu Problemen führen.

Die Fachwelt hat seit geraumer Zeit vergleichbare Produkte auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten entwickelt, die das gestellte Leistungsprofil wenigstens weitgehend erfüllen können, in der Abwasseraufbereitung jedoch weniger problematisch sind als die zuvor erwähnten alkylaromatischen Verbindungen.

So sind aus der deutschen Patentanmeldung DE-OS 25 22 902 Entfettungsmittel bekannt, die als Hilfsmittel nichtionische und/oder anionische Tenside enthalten. In Beispiel 1 ist konkret ein Gemisch offenbart, das 10 Gew.-% eines anionischen Tensids (Alkylbenzolsulfonat), 10 Gew.-% eines alkoholischen Lösungsmittels (Isopropylalkohol), 20 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von 10 Mol Ethylenoxid an C_{12/18}-Fettalkohol und 20 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von 3 Mol Ethylenoxid an C_{10/12}-Fettalkohol enthält. Ein Entfettungsverfahren auf Basis einer solchen Mischung kann jedoch einerseits wegen der Fülle der benötigten Hilfsstoffe,

...

nicht befriedigen. Darüber hinaus ist im Zuge eines ständig wachsenden Umweltbewußtseins die Verwendung anionischer Tenside sowie die Verwendung von Lösungsmittel weitgehend zu vermeiden.

Beschreibung der Erfindung

Das Anforderungsprofil, das an Arbeitsmittel der erfindungsgemäß betroffenen Art gestellt wird, beschränkt sich jedoch nicht auf das geforderte hervorragende Emulgier- und Dispergiervermögen für Fette, Fettsäuren, Metallseifen und/oder Wachse sowie Schmutzreste aller Art, es sind vielmehr eine Vielzahl weiterer Forderungen zu erfüllen. Das Hilfsmittel muß seinerseits leicht aus der Hautsubstanz auswaschbar sein, es sollen keine unerwünschten Interaktionen mit anderen anionischen, kationischen und/oder nichtionischen Arbeitsmitteln, beispielsweise Farbstoffen und Fettungsmitteln, auftreten. Die angestrebten Entfettungsmittel sollen eine hinreichende Elektrolytbeständigkeit und dabei insbesondere Beständigkeit gegenüber der Wasserhärte auch bei hohen Graden der Wasserhärte aufweisen. Schließlich soll auch die Anwendbarkeit sowohl im sauren wie im alkalischen pH-Bereich gewährleistet sein.

Die Lehre der Erfindung geht von der Aufgabe aus, im Rahmen der hier angesprochenen Entfettungsmittel auf Basis von nichtionischen Fettalkoholalkoxylaten ein optimiertes Entfettungsmittel zu entwickeln, das eine breite Anwendbarkeit auf unterschiedlichste Einsatzbedingungen bei gleichzeitig optimierten Verfahrensergebnissen gewährleistet.

Die Lösung dieser erfindungsgemäßen Aufgabenstellung liegt in der gezielten Auswahl und Abmischung unterschiedlicher Wirkstoffkomponenten, die sich jedoch insgesamt konstitutionell einer Stoffklasse zuordnen lassen, die biologisch optimal verträglich ist.

...

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Blößen, Fellen, Ledern und dergleichen auf Basis nichtionogener Emulgatoren vom Typ der Fettalkoholalkoxylate, enthaltend ein Gemisch aus

(a) C₁₂₋₁₈-Fettalkohol-Ethoxylaten mit im Mittel mehr als 6 EO-Gruppen im Molekül und

(b) Vorlauf-Fettalkohol-Ethoxylaten mit nicht mehr als 3 EO-Gruppen im Molekül,

mit der Maßgabe, daß

- i) die den Komponenten (a) und (b) zugrundeliegenden Fettalkohole eine Jodzahl unterhalb von 20 aufweisen und
- ii) die Komponente (b) in einer Menge von etwa 2 bis 20 Gew.-% - bezogen auf die Summe von (a) und (b) - enthalten ist.

Der Kern der erfindungsgemäßen Lehre liegt damit im gemeinsamen Einsatz ausgewählter mittel- bis langkettiger Fettalkohol-Ethoxylate - Stoffklasse (a) - und nichtionischen EO-Verbindungen - Stoffklasse (b) -, die sich von den sogenannten Vorlauf-Fettalkoholen ableiten.

Bei den sogenannten Vorlauf-Fettalkoholen handelt es sich bekanntlich um bevorzugt geradkettige Vertreter des Bereiches unterhalb C₁₂, insbesondere des Bereiches von etwa C₆₋₁₀. Besondere Bedeutung kommt dabei im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre hier dem C₈-Vorlauf-Fettalkohol und/oder seinen Abmischungen mit C₁₀-Vorlauf-Fettalkoholen zu.

Sowohl in der Stoffklasse (a) als in der Stoffklasse (b) werden im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre Ethoxylate von Alkoholen der angegebenen Bereiche von C-Zahlen verwendet, die eine Jodzahl unterhalb von 20 aufweisen. Die Wahl der Methode zur Bestimmung der Jodzahl ist dabei an sich von untergeordneter Bedeutung. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird jedoch ausdrücklich auf die Methoden

...

nach Hanus bzw. Wijs, die seit langem Bestandteil der Abteilung C-V der "DGF-Einheitsmethoden" sind, sowie die dazu äquivalente neuere Methode nach Fiebig bezug genommen (vergl. Fat Sci. Technol. 1991, Nr.1, S.13-19).

Ganz besonders bevorzugt werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Vertreter der Stoffklassen (a) und (b) eingesetzt, bei denen die Jodzahl des zugrundeliegenden Fettalkohols unterhalb von 5 und insbesondere unterhalb von 3 liegt. Durch das Merkmal der Jodzahl soll dabei verdeutlicht werden, daß sich die Lehre der vorliegenden Erfindung auf Mischungen solcher Vertreter der Stoffklassen (a) und (b) richtet, bei denen die zugrundeliegenden Fettalkohole überwiegend gesättigt sind.

Dabei kommt bei den den Komponenten (a) und (b) zugrundeliegenden Alkoholen denjenigen besondere Bedeutung zu, die natürlichen Ursprungs sind. Die entsprechenden Alkohole pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs werden bekanntlich aus den zugehörigen Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs durch Hydrierung gewonnen. Es handelt sich dabei wenigstens weit überwiegend um Alkohole beziehungsweise Alkoholgemische mit gerader C-Zahl. Für den Einsatz im Rahmen der Komponente (a) sind damit besonders geeignet Ethoxylate der entsprechend geradkettigen und gesättigten C₁₂-, C₁₄-, C₁₆- und C₁₈-Alkohole. Gemische dieser Alkoholtypen sind als Grundkörper für die Ethoxylate gemäß (a) bevorzugt. Der wichtigste Alkoholrest für die Komponente zu (b) ist der C₈-Vorlauf-Fettalkohol.

Die als wirkungsvolle Fettemulgatoren ausgewählte Komponente (a) macht die größere Menge des erfindungsgemäßen Entfettungsmittels auf Basis der Mischung von (a) und (b) aus. Die untergeordnete Menge der Komponente (b) liegt im Bereich von 2 bis 25 Gew.-% - bezogen auf

...

die Summe von (a) und (b). Besonders bevorzugt ist dabei der Bereich von 5 bis 22 Gew.-%.

Diese Wirkstoffkomponente (b) erfüllt im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre eine wichtige Funktion insbesondere als Dispergierhilfsmittel zur erleichterten Aufnahme und Emulgierung der Fette, Wachse und dergleichen durch die Hauptwirkstoffkomponenten der Stoffklasse (a) im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre. Die kombinierte Anwendung von überwiegenden Mengen der Emulgatoren (a) und untergeordneten Mengen der Dispergatoren (b) ist entscheidend für das erfindungsgemäß angestrebte und erreichte verbesserte Arbeitsergebnis.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden dabei diese Zielvorstellungen durch eine bestimmte Auswahl auch der Komponenten (a) weiter gefördert. Die Erfindung sieht hier vor, als Komponente (a) Mischungen von Fettalkohol-Ethoxylaten unterschiedlicher mittlerer EO-Grade einzusetzen. Vorzugsweise wird dabei der Bereich im Mittel bis 15 EO-Einheiten pro Molekül des Fettalkohols nicht überschritten.

In einer wichtigen Ausführungsform werden in der Klasse der Komponenten (a) Gemische aus den nachfolgenden Unterklassen (a1) und (a2) eingesetzt:

- (a1): Gesättigte C₁₂₋₁₈-Fettalkohol-Ethoxylate mit einem mittleren EO-Grad von 6 bis 10, insbesondere 6 bis 8
- (a2): C₁₂₋₁₈-Fettalkohol-Ethoxylate mit einem mittleren EO-Grad von 9 bis 15, insbesondere 9 bis 12.

Es hat sich dabei als zweckmäßig erwiesen, im Rahmen dieser Unterkombination von Emulgatoren der Stoffklasse (a) die Komponenten der Unterklasse (a1) in größeren Mengen im Vergleich zu den entsprechen-

...

den Emulgatoren der Unterklasse (a2) zu verwenden. Vorzugsweise werden die Komponenten (a1) und (a2) in Mischungsverhältnissen von wenigstens 2:1 eingesetzt.

Der mittlere Ethoxylierungsgrad der Komponenten (b) ist - in Anpassung an die kürzere Kettenlänge der hier vorliegenden alkoholischen Grundkomponente - deutlich niedriger als in den Emulgatorkomponenten (a1) und/oder (a2). Vorzugsweise werden als Dispergatorkomponente (b) Cg-Vorlauf-Fettalkohol-Ethoxylate eines mittleren Ethoxylierungsgrades von 1,5 bis 2,5 eingesetzt.

Besonders geeignete Wirkstoffgemische im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre enthalten beispielsweise 55 bis 70 Gew.-% der Emulgatorkomponente (a1) zusammen mit 20 bis 30 Gew.-% der Emulgatorkomponente (a2) neben untergeordneten Mengen der Dispergatorkomponente (b). Wie bereits angegeben beträgt die Untergrenze für die Wirkstoffkomponenten (b) etwa 2 Gew.-% - bezogen auf die Summe der Komponenten (a) und (b) - wobei vorzugsweise aber wenigstens 5 Gew.-% der Komponente (b) im Wirkstoffgemisch enthalten sind.

Es ist von besonderem Vorteil, daß mit den erfindungsgemäßen Mittel beispielsweise bei der Blößenentfettung auch ohne die Mitverwendung zusätzlicher Lösungsmittel gute Ergebnisse erzielt werden. Die Kombination der dispergierenden und emulgierenden Wirkstoffe wirkt im praktischen Einsatz fettlösend und fettverteilend in Weiche, Äscher sowie allgemein bei der Entfettung. Die Arbeitsvorgänge beispielsweise in Weiche und Äscher werden durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel beschleunigt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Entfettungshilfsmittel weitere spezielle ausgewählte Lösungsmittel enthalten. Wenn auch grundsätzlich alle Lösungsmittel geeignet sind, die zur hinreichenden Lösung, Emulgierung und/oder Disper-

...

gierung der Hilfsmittel beziehungsweise der durch ihre Mitwirkung aus der Hautsubstanz aufzunehmenden Fette und Wachse befähigt sind, so sind hier erfindungsgemäß besondere Auswahlkriterien zweckmäßig und bevorzugt:

Lösungsmittel im Sinne der erfindungsgemäßen Anforderungen sind insbesondere entsprechende organische, nicht oder nur beschränkt wasser-mischbare Flüssigkeiten, die sich durch hinreichend hohe Flammpunkte - gewöhnlich Flammpunkte oberhalb 100°C - auszeichnen. Als bei Raumtemperatur fließfähige Lösungsmittel sind dabei entsprechende organische Komponenten bevorzugt, die ihrerseits biologisch abbaubar sind.

Als biologisch abbaubare Flüssigphasen können dabei ganz allgemein Carbonsäureester, insbesondere Ester monofunktioneller Carbonsäuren mit einwertigen Alkoholen, hochsiedende Ether, entsprechende und bei Raumtemperatur fließfähige oleophile Alkohole und/oder Kohlensäure-ester eingesetzt werden. Es kann dabei zweckmäßig sein, insbesondere in der Klasse der Carbonsäureester, Vertreter ungesättigter Komponenten auf der Seite der esterbildenden Carbonsäuren und/oder der esterbildenden Alkohole auszuwählen. Die hier angesprochenen ungesättigten esterbildenden Komponenten sind ihrerseits bevorzugt bei Raumtemperatur noch fließfähige Verbindungen, so daß im Haut- beziehungsweise Ledergefüge zurückbleibende geringe Mengen der Hilfs-lösungsmittel auf Esterbasis auch nach einer später gegebenenfalls auftretenden Verseifung beziehungsweise Teilverseifung zu keinen unerwünschten Abscheidungen paraffinartigen Charakters führen.

Die Menge des biologisch abbaubaren Lösungsmittels kann dabei in breiten Grenzen schwanken und beispielsweise 5 bis 95 Gew.-% der Stoffmischung ausmachen. Die Wirkstoffmischung aus den Komponenten zu (a) und (b) macht in solchen lösungsmittelhaltigen Zubereitungsformen bevorzugt etwa 5 bis 90 Gew.-% aus. Besonders geeignet sind entsprechende Lösungen, die 10 bis 60 Gew.-% der Komponenten (a) und

...

(b) in einem biologisch abbaubaren Lösungsmittel beziehungsweise Lösungsmittelgemisch enthalten. Die hier genannten Gewichtsprozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gesamtprodukt.

Geeignete Hilfslösungsmittel auf Basis ungesättigter Ester sind insbesondere Verbindungen entsprechender olefinisch ungesättigter höherer Fettsäuren, beispielsweise der Ölsäure, mit gegebenenfalls ebenfalls ungesättigten höheren Fettalkoholen, insbesondere dem Oleylalkohol. Beispiele für die Lösungsmittelphase auf Alkoholbasis sind Guerbet-Alkohole, insbesondere des Bereichs bis C₂₀. Die Auswahl von Ethern und insbesondere oleophilen und unter Normalbedingungen fließfähigen Alkoholen kann zu verbesserten Arbeitsergebnissen bezüglich der Hydrolysebeständigkeit des als Hilfsflüssigphase eingesetzten biologisch abbaubaren Lösungsmittels führen.

...

B e i s p i e l e

Zur Bestimmung der jeweiligen Entfettungswirkung werden gemäß den nachfolgenden Angaben Schaf-Pickelblößen längs der Rückenlinie geteilt. Die rechte und die linke Hälfte werden als zueinander zugehörig gekennzeichnet und dann in getrennten Verfahren die eine Hälfte unter Einsatz der erfindungsgemäßen Entfettungsmittel und die andere Hälfte unter Einsatz vorbekannter Standard- beziehungsweise Vergleichsprodukte aus dem Gebiet der Entfettungsmittel verarbeitet. Dabei wird im einzelnen wie folgt vorgegangen:

Arbeitsweise zur Erprobung von Entfettungsmitteln

Ausgangsmaterial: Englische Domestic-Schafpickelblößen

%-Angabe bezogen auf: Pickelgewicht

Anfangs-pH: ca. 1,8

Blößen längs der Rückenlinien zerschneiden.

Rechte Hälfte und linke Hälfte zeichnen (am Hals).

Rechte Hälfte wird jeweils mit Versuchsprodukt, linke Hälfte mit Standard- bzw. Vergleichsprodukt gearbeitet.

...

Arbeitsgang	Gew.-%	Produkt/Be- merkungen	°C	Laufzeit in min.	pH-Wert
Entfettung	6	Entfettungs- mittel			
		Wasser	35		
		so daß beide zusammen 30% Flotte ergeben			
		Laufzeit		60	
Vorgerbung	+ 3	Natriumaluminiumsilikat (Handelsprodukt "Coratyl G")			
	0,3	Dicarbonsäure (Handelsprodukt "Coratyl S")			60
	+ 2	Chromsynthan (Handelsprodukt "Tannesco HN")			
	0,2	Dicarbonsäure (Handelsprodukt "Coratyl S")			5
	+ 20	Wasser	35	60	3,8
	+ 50	Wasser	40	30	
	+ 100	Wasser	40	30	4,0
		Flotte ab- lassen			

...

Arbeitsgang	Gew.-%	Produkt/Be- merkungen	°C	Laufzeit in min.	pH-Wert
Waschen	300	Wasser	40	15	
		Flotte ab- lassen			
	300	Wasser	40	15	
		Flotte ab- lassen			
	300	Wasser	40	15	
		Flotte ab- lassen			
	300	Wasser	20	15	

Leder über Nacht auf Bock, abwelken, spannen und bei 25°C trocknen.
An der DIN-Entnahmestelle Material für die Fettbestimmung ausschneiden und zur Restfettbestimmung geben.

Die Entfettung wurde dabei in an sich bekannter Weise mit 3 verschiedenen Entfettungsmitteln des Standes der Technik (Versuche a bis c) und im Vergleich dazu mit einem erfindungsgemäß zusammengesetzten biologisch abbaubaren Entfettungsmittel (Versuch d) unter jeweils gleichen Arbeitsbedingungen durchgeführt. Darüber hinaus wird aus dem Vergleich des erfindungsgemäßen Beispiels d) mit Versuch e) deutlich, daß die Menge des Vorlauf-Fettalkohol-Ethoxylats ein kritisches Merkmal ist.

Die einzelnen Arbeitsergebnisse aus jeweils mehreren Versuchen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt; der Naturfettgehalt der eingesetzten Blößen (d.h. vor Beginn der Entfettung) betrug dabei 23 - 27 Gew.-%.

...

Tabelle 1:

Nr.	Eingesetztes Entfettungsmittel	Restfettgehalt nach Entfettung (in Gew.-%)
a)	15 Gew.-% organisches Lösungsmittel (Petroleum) 1,5 Gew.-% NP-10	4,0 - 6,0
b)	6 Gew.-% NP-10	4,0 - 5,0
c)	6 Gew.-% Gemisch aus NP-10 mit or- ganischem Lösungsmittel (Isopropylalkohol)	3,0 - 4,0
d)	6 Gew.-% Produktgemisch aus 90% Dehydol-LS7 und 10% C8-1EO	2,7 - 3,9
e)	6 Gew.-% Produktgemisch aus 70% Dehydol-LS7 und 30% C8-1EO	4,8 - 5,9

Abkürzungen in Tabelle 1:

NP-10: Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
Nonylphenol

Dehydol LS7: Anlagerungsprodukt von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
C_{12/14}-Fettalkohol (Fa. Henkel/Düsseldorf)

C8-1EO: Anlagerungsprodukt von 1 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
C₈-Fettalkohol (Octanol)

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Blößen, Fellen, Ledern und dergleichen auf Basis nichtionogener Emulgatoren vom Typ der Fettalkoholalkoxylate, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Gemisch aus

- (a) C₁₂₋₁₈-Fettalkoholethoxylaten mit im Mittel mehr als 6 EO-Gruppen im Molekül und
- (b) Vorlauf-Fettalkohol-Ethoxylaten mit nicht mehr als 3 EO-Gruppen im Molekül

enthalten, mit der Maßgabe, daß

- i) die den Komponenten (a) und (b) zugrundeliegenden Fettalkohole eine Jodzahl unterhalb von 20 aufweisen und
- ii) die Komponente (b) in einer Menge von etwa 2 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Summe von (a) und (b) - enthalten ist.

2. Entfettungsmittel nach Anspruch 1, wobei die Komponente (a) Mischungen von Fettalkohol-Ethoxylaten unterschiedlicher mittlerer EO-Grade aufweist, wobei bevorzugt der Bereich bis 15 EO, insbesondere bis 10 EO pro Mol Fettalkohol nicht überschritten wird.

3. Entfettungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente (b) ein C₈-Vorlauf-Fettalkohol-Ethoxylat mit einem mittleren EO-Grad von 1,5 bis 2,5 ist.

4. Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Komponente (a) ein Gemisch aus

...

- (a1) gesättigten C₁₂₋₁₈-Fettalkohol-Ethoxylaten mit einem mittleren EO-Grad von 6 bis 8 und von
- (a2) solchen mit einem mittleren EO-Grad von etwa 9 bis 12 ist und wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten (a1) und (a2) vorzugsweise 2:1 beträgt.
5. Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei sie die Komponenten (a) und (b) gelöst in biologisch abbaubaren Lösungsmitteln auf Basis jeweils hochsiedender und bei Raumtemperatur fließfähiger Carbonsäureester, Ether, Alkohole und/oder Kohlensäureester enthalten.
6. Entfettungsmittel nach Anspruch 5, wobei sie die Komponenten (a) und (b) in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 10 bis 60 Gew.-%, - bezogen auf das Gesamtprodukt - in den biologisch abbaubaren Lösungsmitteln enthalten.
7. Entfettungsmittel nach Anspruch 5 oder 6, wobei sie als Lösungsmittel Guerbet-Alkohole und/oder höhere olefinisch ungesättigte Fettalkohole enthalten.
8. Verwendung der Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 im Rahmen der Herstellung von Ledern und Pelzen bei der BlöBenentfettung, der Oberflächenentfettung beziehungsweise Grundreinigung in Weiche, Äscher und/oder Beize sowie bei der Lederbehandlung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5: C14C1/08; C14C5/00; C11D1/825

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5: C14C; C11D; C22D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 311 848 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE) 17 December 1976 cited in the application see page 5, line 1 - line 11	1,2,8
Y	FR,A,2 303 850 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 8 October 1976 see page 1, line 11 - line 17 see example 1	1-4,8
Y	DE,A,759 631 (I.G. FARBEINDUSTRIE A.G.) 18 May 1953 see page 1, line 1 - page 2, line 5 see page 2, line 29 - line 32 see example 1	1-4,8

	--- --	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 June 1993 (16.06.93)

Date of mailing of the international search report
13 July 1993 (13.07.93)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CH,A,356 109 (BÖHME FETTCHÉMIE GMBH) 29 September 1961 see page 1, line 30 - page 2, line 10 see claim see examples 1,2	1-8
A	EP,A,0 448 948 (DR. TH. BÖHME KG CHEM. FABRIK GMBH & CO) 2 October 1991 see page 3, line 20 - line 26 see claim 1	1-8
A	GB,A,2 011 944 (UNILEVER LTD.) 18 July 1979 see example 1 see claim 1	1-8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300527
SA 71309

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2311848	17-12-76	DE-A- 2522902	25-11-76
		GB-A- 1549028	01-08-79
		SE-B- 432616	09-04-84
		SE-A- 7605816	24-11-76
FR-A-2303850	08-10-76	None	
DE-A-759631		None	
CH-A-356109		BE-A- 557625	
		DE-B- 1051243	
		FR-A- 1178003	
		GB-A- 833082	
		US-A- 3086944	
EP-A-0448948	02-10-91	DE-C- 4009805	05-12-91
GB-A-2011944	18-07-79	BE-A- 873366	09-07-79
		CA-A- 1113337	01-12-81
		CH-A- 639689	30-11-83
		DE-A,C 2900232	12-07-79
		FR-A,B 2414074	03-08-79
		NL-A- 7900077	11-07-79
		SE-B- 428025	30-05-83
		SE-A- 7900160	10-07-79
		US-A- 4201686	06-05-80

EPO FORM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C14C1/08; C14C5/00; C11D1/825		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C14C ; C11D ; C22D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen. ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	FR,A,2 311 848 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE) 17. Dezember 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 1 - Zeile 11 ---	1,2,8
Y	FR,A,2 303 850 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 8. Oktober 1976 siehe Seite 1, Zeile 11 - Zeile 17 siehe Beispiel 1 ---	1-4,8
Y	DE,A,759 631 (I.G. FARBENINDUSTRIE A.G.) 18. Mai 1953 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 5 siehe Seite 2, Zeile 29 - Zeile 32 siehe Beispiel 1 --- -/-	1-4,8
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. JUNI 1993		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 13.07.93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten GOERKE H.R.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CH,A,356 109 (BÖHME FETTCHEMIE GMBH) 29. September 1961 siehe Seite 1, Zeile 30 - Seite 2, Zeile 10 siehe Patentanspruch siehe Beispiele 1,2 ----	1-8
A	EP,A,0 448 948 (DR. TH. BÖHME KG CHEM. FABRIK GMBH & CO) 2. Oktober 1991 siehe Seite 3, Zeile 20 - Zeile 26 siehe Anspruch 1 ----	1-8
A	GB,A,2 011 944 (UNILEVER LTD.) 18. Juli 1979 siehe Beispiel 1 siehe Anspruch 1 -----	1-8

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300527
SA 71309

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16/06/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2311848	17-12-76	DE-A- 2522902	25-11-76
		GB-A- 1549028	01-08-79
		SE-B- 432616	09-04-84
		SE-A- 7605816	24-11-76
FR-A-2303850	08-10-76	Keine	
DE-A-759631		Keine	
CH-A-356109		BE-A- 557625	
		DE-B- 1051243	
		FR-A- 1178003	
		GB-A- 833082	
		US-A- 3086944	
EP-A-0448948	02-10-91	DE-C- 4009805	05-12-91
GB-A-2011944	18-07-79	BE-A- 873366	09-07-79
		CA-A- 1113337	01-12-81
		CH-A- 639689	30-11-83
		DE-A, C 2900232	12-07-79
		FR-A, B 2414074	03-08-79
		NL-A- 7900077	11-07-79
		SE-B- 428025	30-05-83
		SE-A- 7900160	10-07-79
		US-A- 4201686	06-05-80

EPO FORM P0413

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82